



# Piro i hydrometalurgiczny odzysk metali nieżelaznych z kongrecji oceanicznych

Andrzej PIOTROWICZ<sup>1)</sup>, Stanisław PIETRZYK<sup>1)</sup>, Karol CZARNY<sup>2)</sup>,  
Paweł PŁACHTA<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Metali Nieżelaznych, Katedra Fizykochemii i Metalurgii Metali Nieżelaznych

<sup>2)</sup> Studenci Wydziału Metali Nieżelaznych, Członkowie Koła Naukowego De-Re-Metallica, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; email: andpio@agh.edu.pl

<http://doi.org/10.29227/IM-2019-02-50>

Submission date: 03-10-2019 | Review date: 07-11-2019

## Abstrakt

Celem pracy było zbadanie możliwości odzysku metali nieżelaznych z kongrecji polimetalicznych pochodzących z dna morskiego metodami piro i hydrometalurgicznymi.

W metodzie pirometalurgicznej zbadano wpływ dodatku lepszycza oraz dodatku składnika żużlotwórczego na wydajność procesu redukcji. Redukcja miała doprowadzić do rozdzielenia frakcji bogatej w Mn i Fe (faza żużla) od fazy metalicznej zawierającej metale nieżelazne (głównie Cu i Ni). Natomiast metoda hydrometalurgiczna polegała na wylugowaniu

do roztworu manganu i żelaza za pomocą kwasu mineralnego bez i z dodatkami kwasów organicznych.

Na obecnym etapie badań dla każdej z zastosowanych metod, uzyskano rozdział metali żelaznych od nieżelaznych i koncentraty tych ostatnich nadające się do dalszego przerobu technologiami pirometalurgii miedzi.

Słowa kluczowe: kongrecje oceaniczne, metale nieżelazne, ekstrakcja pirometalurgiczna, ekstrakcja hydrometalurgiczna

## Wstęp

Ograniczone i coraz uboższe złoża rud metali oraz ich nierównomierna globalna dystrybucja stają się aktualnymi problemami gospodarczo-politycznymi [1,2], których rozwiązania można oczekiwać na kilka sposobów: albo poprzez racjonalną gospodarkę surowcami (gospodarka w obiegu zamkniętym, substytucja czy recykling) albo poprzez poszukiwanie oraz eksploatację nowych złóż.

Do nowych, niekonwencjonalnych złóż surowców metalicznych należą między innymi kongrecje polimetaliczne. Kongrecje polimetaliczne spoczywają na dnie mórz i oceanów i stanowią naturalnie kumulujący się osad organiczno-mineralny. Najczęściej przybierają formę kulistą lub owalną, charakteryzują się wysoką porowatością oraz wilgotnością. Zawierają głównie wilgoć oraz części organiczne, natomiast w skład części mineralnej wchodzi głównie tlenki manganu, żelaza i krzemu, a także w mniejszym stopniu miedzi, niklu i kobaltu i in. [3,4].

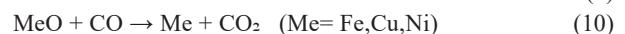
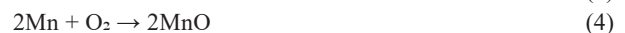
W literaturze rozważa się kilka sposobów wydobycia kongrecji polimetalicznych [2], jednak przez brak odpowiedniej, praktycznej technologii, nie są one jeszcze przetwarzane na skalę przemysłową. Niemniej, obok projektów wydobycia kongrecji, przeprowadzono wiele badań laboratoryjnych dotyczących odzysku z nich metali. Metody ekstrakcji metali z kongrecji manganowych ogólnie można podzielić na piro- i hydrometalurgiczne [5].

Według [6], kongrecje oceaniczne ze strefy rozłamowej Clarion-Clipperton (czyli materiał badany w tej pracy), składają się z następujących faz: filomanganianów, illitu, smektytu, filipsytu, kwarcu i plagioklazau. Są to głównie krzemiany: zeolity i glinokrzemiany, lub minerały zawierające mangan, stąd noszą również nazwę kongrecji polimetalicznych czy

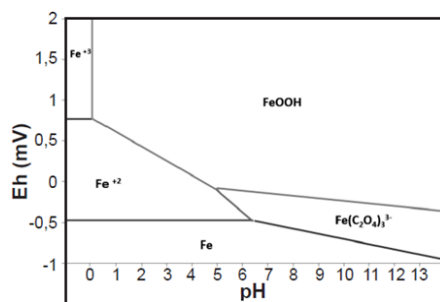
guzków manganowych (w j. ang. polymetallic concretions, manganese nodules, polymetallic nodules).

Pirometalurgiczne procesy przetwarzania kongrecji manganowych w kierunku odzysku metali nieżelaznych polegają na redukcji ich tlenków do postaci metalicznej przy jednoczesnej separacji żużel-metal. Do żużla przechodzą składniki skały płonnej: krzemionka oraz tlenki manganu, natomiast zredukowane wytrącenia metaliczne, opadające jako cięższe na dno reaktora, składają się głównie z metali nieżelaznych [7-9].

Mimo naturalnie występującej w kongrecjach krzemionki (składnik żużla) i węgla (reduktor), ze względu na zachodzące reakcje:

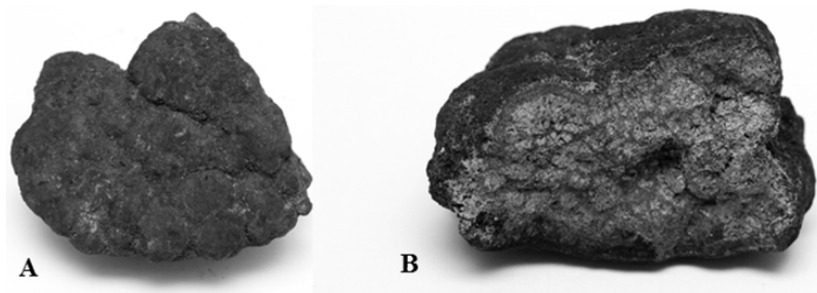


do procesu odzysku potrzebne są ich odpowiednie nadmiary [9]. Reakcje redukcji bezpośredniej (1, 5÷7) zachodzą tym wydajniej, im bardziej rozdrobnione są reagenty. W celu zwiększenia kontaktu fizycznego między składnikami kongrecji a reduktorem stałym, można zastosować lepszycze (np. melasa, celuloza lub woda) [10]. Lepszycza organiczne służą nie tylko do wytwarzania brykietów, ale także mogą brać czynny udział w reakcjach redukcji.



Rys. 1. Diagram Pourboix dla układu C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Fe-H<sub>2</sub>O [17]

Fig. 1. Diagram Pourbaix of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Fe-H<sub>2</sub>O system [17]

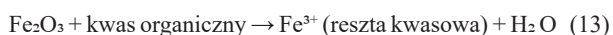
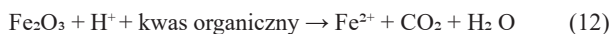
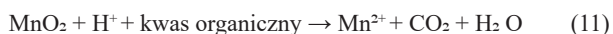


Rys. 2. Konkrecje polimetaliczne użyte w badaniach: A – wygląd, B – przełam

Fig. 2. Polymetallic nodules used in the research: A – appearance, B – fracture

Alternatywą do pirometalurgicznej przeróbki konkrecji manganowych mogą być metody hydrometalurgiczne. Istnieje wiele metod hydrometalurgicznych, które można zastosować do przerobu konkrecji oceanicznych, ze względu na zawartość w nich metali nieżelaznych. Można tu wymienić ługowanie za pomocą kwasów mineralnych, zasad lub soli nieorganicznych: kwasu siarkowego [11] (lub SO<sub>2</sub> [11–13]), kwasu solnego [14], tiosiarczanu amonu [14], kompleksu amoniakalnego miedzi [11] i wielu innych. Reekstrakcję prowadzi się, stosując różne odczynniki strącające (np. Na<sub>2</sub>S wobec jonów kobaltu [15]) lub ekstrahenty. Jest to podejście selektywne, które wymaga jednak wiele etapów pośrednich.

Konkrecje manganowe składają się w 60÷70% mas. z tlenków żelazców: manganu i żelaza. Można je usunąć poprzez powszechnie znane reakcje z kwasami organicznymi, które ogólnie można zapisać jako [16]:



Wobec silnego utleniacza, jakim jest tlenek manganu(IV), w roli reduktora można stosować kwasy organiczne. Wskutek łagodniejszego ługowaniu redukującemu, tlenki metali nieżelaznych nie przechodzą do roztworu. Zgodnie z diagramem Pourbaix (Rysunek 1) obszar trwałości utlenionych form żelaza zwiększa się wraz ze zmniejszeniem pH i wzrostem potencjału. Stąd, stosowanie niskiego pH oraz dodatku utleniacza, powinno spowodować efektywniejsze wylugowanie (odseparowanie) żelaza i manganu.

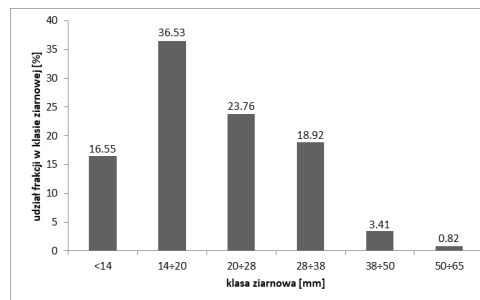
## Cel i zakres pracy

Celem pracy było sprawdzenie możliwości odzysku metali nieżelaznych z konkrecji manganowych, poprzez ich przerób dwoma metodami ekstrakcji, piro i hydrometalurgiczną. W związku z tym praca składała się dwu części. W pierwszej przedstawiono wyniki wstępnych testów pirometalurgicznego przerobu konkrecji manganowych, w celu otrzymania koncentratu metali nieżelaznych. Natomiast w drugiej części pracy zbadano możliwości hydrometalurgicznej przeróbki konkrecji polimetalicznych na drodze ługowania redukującego za pomocą kwasu mineralnego bez i z dodatkami kwasów organicznych. Przy czym wylugowaniu do roztworu ulegają głównie mangan i żelazo, a produktem końcowym jest koncentrat metali nieżelaznych w postaci osadu. Przebadano produkty obu metod przerobu i oceniono wydajność odzysku metali nieżelaznych

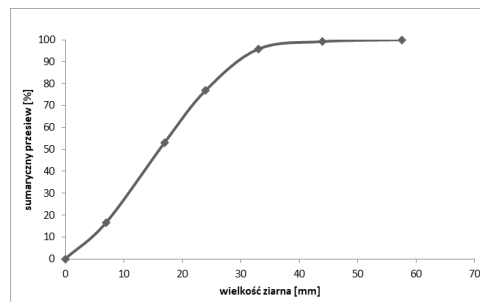
## Charakterystyka fizykochemiczna materiału do badań

Materiałem badawczym były konkrecje manganowe pochodzące z przyznanej Polsce działki, leżącej w konkrecyjonośnej strefie Clarion-Clipperton na Pacyfiku. Materiał został dostarczony w stanie analitycznym (tzn. próbka powietrzno-sucha i uśredniona pod względem wielkości ziarna) przez firmę Interoceanmetal Joint Organization. Konkrecje miały kształt bulwiasty (Rysunek 2), z wierzchu pokryte były brunatną porowatą warstwą organiczną, łatwo poddawały się kruszeniu. Warstwy wewnętrzne są koloru jasnobrązowego lub szarego.

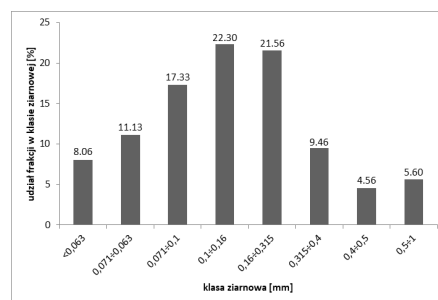
Wykonano trzykrotne analizy granulometryczne materiału wyjściowego (zakres analizy -14 ÷ +65 mm) oraz po zmieleniu w młynie walcowo-pierścieniowym (zakres analizy -0,063 ÷ +1 mm). Rysunki 3÷6 przedstawiają wyniki analizy granulometrycznej dla materiału wyjściowego i zmielonego. Klasa ziarnowa 14÷20 mm ma największy udział (ok. 37%) w mate-



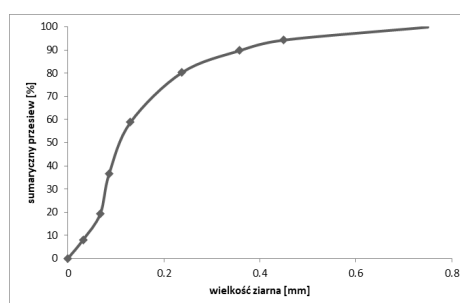
Rys. 3. Analiza granulometryczna – udział frakcji w klasach ziarnowych dla materiału wyjściowego  
 Fig. 3. Sieve analysis – fraction share in grain classes for the raw material



Rys. 4. Analiza granulometryczna – krzywa kumulacyjna dla materiału wyjściowego  
 Fig. 4. Sieve analysis – fraction share in grain classes for the raw material



Rys. 5. Analiza granulometryczna – udział frakcji w klasach ziarnowych materiału po zmieleniu kongrecji  
 Fig. 5. Sieve analysis – fraction share in grain classes for the material after grinding



Rys. 6. Analiza granulometryczna – krzywa kumulacyjna materiału po zmieleniu kongrecji  
 Fig. 6. Sieve analysis – cumulative curve of the material after grinding of concretions

riale surowym, natomiast po zmieleniu ok. 40% udziałów stanowią klasy ziarnowe 0,1÷0,16 i 0,16÷0,315 mm.

Mediana średnicy, dla której zawartość ziaren większych od niej jest równa zawartości ziaren drobniejszych materiału wyjściowego, leży w klasie ziarnowej 14÷20 mm, natomiast po zmieleniu kongrecji, leży w klasie ziarnowej 0,071÷0,1 mm.

Zawartość wilgoci wyznaczono metodą suszarkową (suszarka elektryczna, 110°C, 1 h) [18]. Gę-

stość materiału określono metodą piknometryczną (piknometr z termometrem rtęciowym) [19]. Kongrecje zawierały 17% mas. wilgoci. Wykazana niska gęstość na poziomie 2,16 g·cm<sup>-3</sup> powoduje, że do procesu pirometalurgicznego wskazany jest aby wsadowano je w postaci skompaktowanej (np. w postaci brykietów lub granul), w celu wyeliminowania unoszenia z gazami produkcyjnymi.

Tab. 1. Skład ilościowy wysuszonych konkrecji manganowych (w przeliczeniu na tlenki)

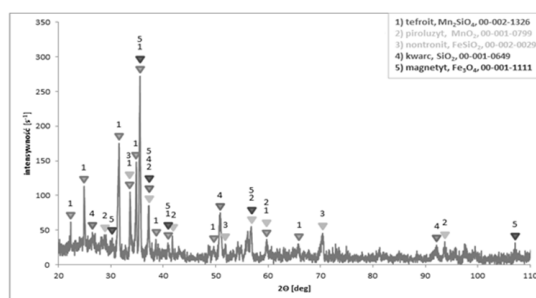
Tab. 1. Quantitative composition of dried manganese nodules (calculated as oxides)

konkrecje wysuszone	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	CuO	pozostałe
	% mas.							
	7,3	18,6	2,61	51,74	12,0	2,45	2,46	2,84

Tab. 2 Skład chemiczny żużli po próbach pirometalurgicznych (w przeliczeniu na tlenki)

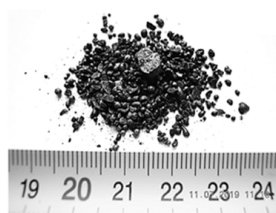
Tab. 2. Slags composition after pyrometallurgical tests (calculated as oxides)

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	CuO	BaO	pozostałe
% mas.								
2,2	15,6	2,66	75,40	1,1	0,08	0,21	1,07	1,70



Rys. 7. Analiza XRD żużla z próby pirometalurgicznej

Fig. 7. X-ray diffraction analysis of the slag from pyrometallurgical test



Rys. 8. Wygląd fazy metalicznej po teście pirometalurgicznym

Fig. 8. The appearance of the metallic phase after pyrometallurgical test

Skład chemiczny materiału wyjściowego po wysuszeniu określono metodą WD-XRF, natomiast analizę fazową wykonano metodą XRD. W Tabeli 1 przedstawiono skład chemiczny konkrecji polimetalicznych wysuszonych, który określano metodą fluorescencji rentgenowskiej –XRF. Materiał składał się głównie z związków manganu (ok. 52% mas.) krzemu (ok. 19% mas.), a także żelaza (12% mas.). Udziały procentowe związków miedzi i niklu sięgają ponad 2% mas.

#### Metodyka badań piro i hydrometalurgicznych

Próby pirometalurgiczne wykonano w elektrycznym, komorowym piecu oporowym, w którym umieszczono tygiel grafitowy ze wsadem składającym się ze: zmielonych konkrecji, topnika – SiO<sub>2</sub>, reduktora w postaci antracytu o średnicy ziaren poniżej 0,5 mm.

W celu poprawy kontaktu ziaren konkrecji z reduktorem oraz wyeliminowania wynoszenia ziaren najdrobniejszych z gazami, dodawano jako lepszycze melasę. Całość wsadu mieszano i ubijano na dnie tygla grafitowego. W celu zapewnienia atmosfery redukującej, wsad przykrywano warstwą luźno zasypanego koks. Próby redukcji prowadzono w temperaturze 1100°C i wytrzymywano w niej przez 3 h,

a następnie podwyższano ją do 1300°C na okres 1 h, w celu dobrego upłynnienia żużla i oddzielenia powstałej fazy metalicznej. Następnie tygiel ze wsadem studzono w piecu do temperatury otoczenia, po czym otrzymane produkty rozdrabniano i rozdzielano frakcją żużlową od metalicznej. Składy chemiczne produktów, zarówno w metodzie piro jak i hydrometalurgicznej określano metodą fluorescencji rentgenowskiej XRF.

Wydajność ekstrakcji metali nieżelaznych  $\eta_M$  w próbach pirometalurgicznych obliczono na podstawie wzoru:

$$\eta_M = \frac{m_2 \cdot x_2}{m_1 \cdot x_1} \cdot 100\% \quad (14)$$

w którym:

$m_2$  – masa fazy metalicznej po procesie pirometalurgicznym, g;

$x_2$  – zawartość metalu w fazie metalicznej, %;

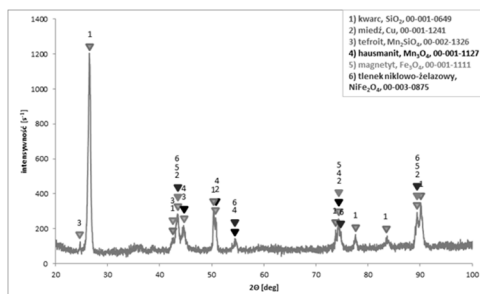
$m_1$  – masa konkrecji polimetalicznych we wsadzie, g;

$x_1$  – zawartość metalu w konkrecjach manganowych (surowych lub suchych), %

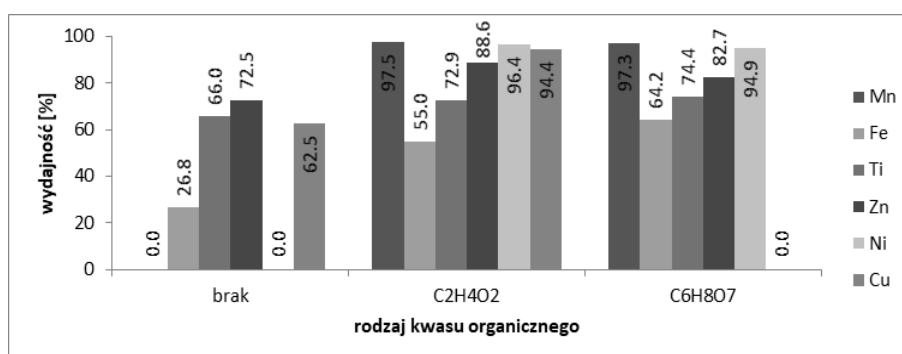
W próbach hydrometalurgicznych użyto następujących odczynników (wszystkie cz.d.a.): H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (95%, Chem-

Tab. 3. Skład chemiczny faz metalicznych po próbie pirometalurgicznej (w przeliczeniu na czyste składniki)  
 Tab. 3. The chemical composition of the metallic phases after pyrometallurgical test (calculated as pure components)

O	Si	Mn	Fe	Ni	Cu	pozostałe
% mas.						
24,73	0,6	11,51	22,5	7,09	32,08	1,15



Rys. 9. Analiza XRD fazy metalicznej z próby pirometalurgicznej  
 Fig. 9. X-ray diffraction analysis of the slag from pyrometallurgical test



Rys. 10. Wpływ rodzaju zastosowanego dodatku kwasu organicznego do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na wydajności ługowania metali; warunki procesu: stężenie dodatku kwasu organicznego – 20%, stężenie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 20%, czas – 30 min, temperatura – 30°C, l/s = 10 ml·g<sup>-1</sup>, szybkość mieszania – 500 obr/min  
 Fig. 10. The effect of the type of added organic acid additive on metal leaching efficiencies; process conditions: organic acid concentration – 20%, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration – 20%, time – 30 min, temperature – 30°C, l/s = 10 ml·g<sup>-1</sup>, stirring rate – 500 rpm

pur), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (kwas octowy, 80%, POCH), C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (kwas szczawiowy, Chempur) oraz wody demineralizowanej ( $\kappa=0,05\pm 0,01 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Ługowanie przeprowadzono na mieszadle magnetycznym z płytą grzewczą. Zlewkę z roztworem kwasów (50 ml) umieszczono na łaźni wodnej. Po osiągnięciu żądanej temperatury dodawano próbkę kongrecji polimetalicznych i włączono mieszanie. Po osiągnięciu zadanego czasu, roztwór przesączono na lejku Buchnera. Osady na sączkach suszono w 110°C przez ok. 24 h i ważono. Na podstawie zmiany masy oraz stężeń składników w osadzie określono wydajności wyługowania. Wydajność wyługowania metali  $\eta$  obliczono na podstawie wzoru:

$$\eta = \frac{m_1 \cdot x_1 - m_2 \cdot x_2}{m_1 \cdot x_1} \cdot 100\% \quad (15)$$

w którym:

- $m_1$  – masa kongrecji manganowych, g;
- $x_1$  – stężenie metalu M w kongrecjach manganowych, %;
- $m_2$  – masa osadu po ługowaniu, g;
- $x_2$  – stężenie metalu M w osadzie, %

### Wyniki prób pirometalurgicznych

Wsad składał się ze zmielonych kongrecji z dodatkiem 8% mas. melasy oraz 35% mas. SiO<sub>2</sub>. Głównym zadaniem krzemionki było wytworzenie niskotopliwego żużla wiążącego mangan. Organiczne lepiszcze stanowiło dodatkowy reduktor. W wyniku przetopu redukcyjnego otrzymano fazę żużla i leżącą pod nim frakcję wydzielen metali.

W Tabeli 2 przedstawiono składy uzyskanych żużli, które składały się głównie z tlenków manganu i krzemu (odpowiednio ok. 75% MnO i ok. 15% SiO<sub>2</sub>). Zawartości metali nieżelaznych (Cu i Ni) w fazie żużlowej, są zdecydowanie niższe w porównaniu z materiałem wyjściowym (ok. 0,15 % vs 2,5% CuO; oraz 0,06 % vs 2,8% NiO), zatem można przypuszczać, że metale te przeszły po redukcji do fazy wydzielen metali.

Wyniki analizy XRD (przedstawione na Rysunku 7) wskazują, że głównym składnikiem wytworzonego żużla jest tefroit – krzemian manganu, a także kwarc – tlenek krzemu. Nie zidentyfikowano refleksów pochodzących od miedzi i niklu.

Wydzielenia metaliczne (Rysunek 8) składają się głównie z miedzi (28÷32 % mas.), tlenu (24÷26 % mas.), żelaza (17÷23 % mas.) i w mniejszej mierze z manganu (12÷23 % mas.) (Tablica 3).

Tab. 4. Skład chemiczny osadów po próbach hydrometalurgicznych (w przeliczeniu na tlenki)  
 Tab. 4. Chemical composition of manganese nodules residues after hydrometallurgical tests (calculated as oxides, from XRF analysis)

zawartość		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	CuO	ZnO	inne
		% mas.										
materiał wyjściowy		7,3	0,56	18,6	2,61	0,732	51,74	12,0	2,45	2,46	0,30	1,24
dodatek kwasu organicznego	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,1	5,2	5,2	0,95	0,280	71,66	9,89	2,98	1,04	0,09	0,94
	+C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	4,8	14,1	27,4	2,69	1,050	6,75	28,5	0,46	0,73	0,18	6,54
	+C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4,3	11,0	23,3	2,69	0,941	7,02	21,58	0,62	21,1	0,26	0,58

Warte uwagi jest także wysokie stężenie niklu (ponad 7%). Analizy XRD wydzieleni metalicznych (Rysunek 9) potwierdzają, że zawarta jest w nich głównie metaliczna miedź, tefroit – Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, magnetyt – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, a także kwarc i hausmanit – Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Stąd wynika, że tlen związany jest głównie z żelazem, krzemem i manganem. Nikiel jest związany z żelazem (oraz prawdopodobnie także z manganem) w postaci mieszaniny tlenków.

Wydajność ekstrakcji miedzi wyniosła 27%, ale zawartość miedzi metalicznej kształtowała się na poziomie 32% mas.

Uzyskane wydajności ekstrakcji miedzi nie są zbyt wysokie (zaledwie 27%), dlatego w dalszych etapach badań opracować nad poprawą parametrów redukcji, prawdopodobnie wydłużenie czasu procesu oraz wyższe temperatury pozwolą uzyskać wyższą wydajność. Jednak już ze wstępnych badań wynika, iż uzyskano materiał o składzie odpowiadającym zawartości miedzi w koncentratyach przemysłowych stosowanych w KGHM. Nadają się więc do przerobu w warunkach tradycyjnego hutnictwa miedzi (proces szybowy lub zawieszonowy). Otrzymane żużle mogą również stanowić bogate źródło do otrzymania manganu (ponad 75% MnO).

### Wyniki prób hydrometalurgicznych

Rysunek 10 przedstawia wydajności wyługowania metali w zależności od zastosowanego kwasu (kwas siarkowy bez i z dodatkami kwasów organicznych). Porównując wyniki z ługowania samym kwasem siarkowym (VI) z ługowaniem z dodatkiem kwasów organicznych, widać wyraźnie ich wpływ na ługowanie/usuwanie żelaza i manganu. Potwierdza to zjawisko ługowania redukującego, zgodnego z reakcjami (10), (12) i (13).

O ile wydajności wyługowania manganu, żelaza, tytanu, cynku i niklu w przypadku kwasu siarkowego, octowego oraz szczawowego były na podobnym poziomie i wynosiły odpowiednio 97÷100, 55÷75, 69÷80, 83÷96 i 95÷100 %, to tylko w przypadku użycia C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O otrzymano koncentrat o odpowiednio wysokiej zawartości miedzi – 21,1% Cu (Tabela 4). Zatem, kwas szczawowy powoduje roztwarzanie wszystkich metali poza miedzią, czyli prowadzi do jej koncentracji w osadzie.

### Wnioski

Z uzyskanych wyników pomiarowych oraz ich dyskusji można wysunąć następujące wnioski:

- Zaproponowany pirometalurgiczny przerób koncentracji oceanicznych, polegający na redukcji tlenków

metali tj. wytworzeniu żużla zawierającego składniki skały płonnej oraz związki metali z grupy żelaza oraz wydzieleniu fazy metalicznej, jest efektywną metodą (etapem) ekstrakcji metali nieżelaznych z koncentracji polimetalicznych.

- Otrzymany żużel składa się głównie ze związków manganu (75% mas. MnO) i krzemionki (15% mas. SiO<sub>2</sub>) w postaci tefroitu. W żużlu znajdują się nieznaczne ilości miedzi (0,15% mas. CuO) i niklu (0,06% mas. NiO) w porównaniu do materiału wyjściowego.
- W skład wydzieleni metalicznych wchodzi: metaliczna miedź (ok. 28% mas. Cu), krzemionka, magnetyt i utleniona faza niklu. Tak otrzymany koncentrat może znaleźć zastosowanie w tradycyjnym hutnictwie miedzi.
- Proponowana metoda przerobu koncentracji na drodze hydrometalurgicznej polega na redukującym ługowaniu manganu i żelaza, czyli głównych składników rudy, za pomocą mieszaniny kwasów siarkowego(VI) i organicznego. W wyniku tego procesu otrzymuje się koncentrat bogaty w miedź.
- Spośród zastosowanych dodatków kwasów organicznych, najkorzystniejszy okazuje się kwas szczawowy, ponieważ nie powoduje on wyługowywanie miedzi, natomiast usuwa większość manganu i przeważającą część żelaza.
- Uzyskane koncentracje miedzi w produktach z metody pirometalurgicznej (frakcja metaliczna zawierająca 32,08% mas. Cu) oraz hydrometalurgicznej (osad zawierający 16,8% mas. Cu) stanowią materiał, który może być nawet bez dalszej przeróbki wykorzystany w pirometalurgii miedzi.

### Podziękowania

Autorzy niniejszego artykułu dziękują za udostępnienie materiału badawczego przez pana Tomasza Abramowskiego z firmy Interoceanmetal Joint Organization oraz Arkadiuszowi Pawlikowi za pomoc w wykonaniu części badań hydrometalurgicznych.

Badania wykonano dzięki finansowaniu w ramach konkursu „Grant Rektorski AGH 2019”, przyznanego Studentkowi Kołu Naukowemu „De Re Metallica” przy Wydziale Metali Nieżelaznych Akademii Górniczo-Hutniczej im. St. Staszica w Krakowie.



## Literatura – References

1. Abramowski T., Szelangiewicz T.: Eksploatacja złóż polimetalicznych конкреcji z dna oceanu, *Górnictwo i Geoinżynieria* 2011, 35 (4-1), s. 63-71
2. Kozioł W., Brożyna A.: Technologie wydobywania i odzysku metali z конкреcji polimetalicznych zalegających na dnach oceanów, *Przegląd Górniczy* 2014, 7 (5), s. 113-116
3. Ehsani A., Ehsani I.: A Brief Overview of Pyrometallurgical Treatments of Marine Ores, 18th International Metallurgy and Materials Congress 2016, s. 685-688
4. Hein J.: Manganese Nodules, *Encyclopedia of Marine Geosciences*, 2014, s. 408-412
5. Friedmann D., Friedrich B.: Pyrometallurgical extraction of valuable metals from polymetallic deep-sea nodules, *Proc. EMC* 2015, s. 1-8
6. Reykhard L., Shulga N.A.: Fe-Mn nodule morphotypes from the NE Clarion-Clipperton Fracture Zone, Pacific Ocean: comparison of mineralogy, geochemistry and genesis, *Ore Geology Reviews* 2019, 110, s. 1-35
7. Sahu K.K et al.: Nickel, Cobalt and Copper recovery from sea nodules by direct smelting process, *The Minerals, Metals & Materials Society* 2013, s. 291-298
8. Friedman D. et al.: Pyrometallurgical Treatment of High Manganese Containing Deep Sea Nodules, *Journal of Sustainable Metallurgy* 2017, 3 (2), s. 219-229
9. Sahu K.K et al.: Recovery of Cu, Ni, Co and Mn from Sea Nodules by Direct Reduction Smelting, 8th ISOPE Ocean Mining Symposium 2009, p. 131-136
10. By T.: Briquetting of Manganese Oxide Fines with Organic Binders, praca magisterska, Norwegian University of Science and Technology, Department of Materials Science and Engineering, 2017, s. 1-74
11. Zhang W., Cheng C. Y.: Manganese metallurgy review. Part II: Manganese separation and recovery from solution, *Hydrometallurgy* 2007, 89 (3-4), s. 160-177
12. Zhang W., Cheng C. Y.: Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide, *Hydrometallurgy* 2007, 89 (3-4), s. 137-159
13. Sanak-Rydlewska S., Gala A.: Metody Odzysku Niektórych Metali z Konkrecji Oceanicznych, *Górnictwo i Geoinżynieria* 2011, 35 (4-1), s. 341-351
14. Charewicz W., Chaoyin Z., Chmielewski T.: The leaching behavior of ocean polymetallic nodules in chloride solutions, *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 2001, 35, s. 55-66
15. Monhemius J.: The extractive metallurgy of deep-sea manganese nodules, *Crit. Rep. Applied Chem.*, Blackwell Scientific Publications, A.R. Burkin, 1980, s. 42-6
16. Lee S.O, Tran T., Jung B. H., Kim S. J., Kim M. J.: Dissolution of iron oxide using oxalic acid, *Hydrometallurgy* 2007, 87, s. 91-99
17. Ocampo-López C., Ramírez-Carmona M., Vélez-Ortiz E.: Thermodynamic analysis of stability in iron removal from kaolin by using oxalic acid, *Cerâmica* 2013, 59, s. 326-330
18. PN-80/G-04511
19. PN-EN 1097-7:2008

### *Pyro and Hydrometallurgical Recovery of Non-Ferrous Metals from Oceanic Nodules*

*The aim of the study was to investigate the possibilities of recovering non-ferrous metals from polymetallic nodules originating from the ocean floor by pyro- and hydrometallurgical methods. In the pyrometallurgical method, the effect of the addition of the binder and the slag-forming component on the efficiency of the reduction process was examined. The reduction was to lead to separation of the fraction rich in Mn and Fe (slag phase) from the metallic phase containing non-ferrous metals (mainly Cu and Ni). The hydrometallurgical method, on the other hand, consisted in leaching of manganese and iron into the solution with mineral acid without and with the addition of organic acids.*

*At the current stage of research for each of the methods used, separation of ferrous and non-ferrous metals was obtained and concentrates of these last ones suitable for further processing by copper pyrometallurgy technologies.*

*Keywords: oceanic nodules, non-ferrous metals, pyrometallurgical extraction, hydrometallurgical extraction*